

BATTERY JAR FOR SEALED SECONDARY BATTERY

Patent number: JP9259840
Publication date: 1997-10-03
Inventor: TOYOUCHI KAORU; KUSUMI YUJI
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: H01M2/02
- european:
Application number: JP19960088998 19960319
Priority number(s): JP19960088998 19960319

[Report a data error here](#)

Abstract of JP9259840

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve gas barrier property by forming a vinylidene chloride resin layer in a battery jar for sealed secondary battery. SOLUTION: A battery jar for sealed secondary battery formed of an alloy resin of polypropylene/polyphenylene ether resin having a polypropylene resin as matrix phase, a polyphenylene ether resin as dispersing phase, and a hydrogenated styrene-butadiene copolymer as compatible agent is covered with a vinylidene chloride resin having a molecular weight of 10,000-1,000,000 and vinylidene chloride content of 51-99wt.%.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Partial Translation of JP 1997-259840

Publication Date: October 3, 1997

Application No.: 1996-88998

Filing Date: March 19, 1996

Applicant: ASahi KASEI CORPORATION

Inventor: Kaoru TOYOUCHI

Inventor: Yuji KUSUMI

[Claims]

[Claim 1]

A battery jar for a sealed secondary battery comprising a vinylidene chloride resin layer.

[Claim 2]

The battery jar for the sealed secondary battery according to claim 1, wherein the vinylidene chloride resin layer is formed on at least the surface of the battery jar.

[Claim 3]

The battery jar for the sealed secondary battery according to claim 1 or 2, wherein the thickness of the vinylidene chloride resin layer is 0.5 μm to 200 μm .

[Claim 4]

The battery jar for the sealed secondary battery according to any one of claims 1 to 3, wherein the battery jar comprises an alloy resin of polypropylene/polyphenylene ether resin having a polypropylene resin as

matrix phase, a polyphenylene ether resin as dispersing phase, and a hydrogenated styrene-butadiene copolymer as compatible agent.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a member suitable for manufacturing various secondary batteries such as a lead battery and an alkali battery. More particularly, the present invention relates to a battery jar for a sealed secondary battery which is excellent in warm-water infiltration resistance, gas permeation resistance and chemical resistance.

[0018]

The vinylidene chloride resin layer may be formed on the surface of the battery jar. As long as the steam barrier property and gas barrier property of the vinylidene chloride resin layer are impaired, other layers may be further formed on the vinylidene chloride resin layer. The layer may be formed on the inner surface of the battery jar, that is, the surface on the side coming into contact with an electrolyte, or the outer surface of the battery jar when the layer is formed on the surface of the battery jar. The layer may be formed on the whole surface of the battery jar, and may be formed on a part thereof. Examples of the other layers further formed on the vinylidene chloride resin layer include a fluoro resin layer such as PTFE so as to give chemical resistance.

[0035]

	Example 1	Example 2	Comparative example 1
Whole thickness of sample μm	445	396	386
Thickness of vinylidene chloride resin layer μm	10	4-8 (Both surfaces)	None
Steam transmissivity $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$	0.96	1.08	1.33
Hydrogen transmissivity $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm}$	115	82	3035

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-259840

(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/02			H 0 1 M 2/02	A

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-88998

(22) 出願日 平成8年(1996)3月19日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 豊内 薫

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 久住 祐次

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 密閉形二次電池用電槽

(57) 【要約】

【課題】 水蒸気バリアー性のみならず、水素、酸素等のガスバリアー性にも優れ、電池の性能維持だけでなく安全性にも優れる密閉形二次電池用電槽を提供する。

【解決手段】 塩化ビニリデン系樹脂層を有する密閉形二次電池用電槽。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ビニリデン系樹脂層を有することを特徴とする密閉形二次電池用電槽。

【請求項2】 塩化ビニリデン系樹脂層を、少なくとも電槽表面に有することを特徴とする請求項1に記載の密閉形二次電池用電槽。

【請求項3】 塩化ビニリデン系樹脂層の厚みが0.5 μm ～200 μm であることを特徴とする請求項1または2に記載の密閉形二次電池用電槽。

【請求項4】 電槽が、ポリプロピレン樹脂をマトリックス相、ポリフェニレンエーテル系樹脂を分散相、スチレンーブタジエン共重合体の水素添加物を相溶化剤とするポリプロピレン／ポリフェニレンエーテル系樹脂のアロイ樹脂よりなることを特徴とする請求項1～3に記載の密閉形二次電池用電槽。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、鉛蓄電池、アルカリ電池等の各種二次電池を製造するに適する部材に関する。更に詳しくは、耐温水透過性、耐ガス透過性、耐薬品性に優れる密閉形二次電池用電槽に関する。

【0002】

【従来の技術】移動機器用駆動源、コンピュータのデータバックアップのための電源、また太陽電池エネルギーの有効利用の目的、環境保護の観点から各種二次電池の用途が拡大されつつある。特に、自動車の内燃機関の所要電力を供給するために二次電池が多く使用されることは周知であるが、更には、内燃機関の代わりに二次電池そのものを駆動源とする、いわゆる電気自動車の開発も近年盛んに行われている。

【0003】産業技術の発達に伴い、二次電池の需要は益々増加する傾向にあり、小型軽量、大電気容量の二次電池に対する要請が高まっている。

【0004】このような二次電池は、酸またはアルカリの電解質と電極を収納する電槽が不可欠である。該電槽に要求される特性としては、強酸、アルカリに対する耐性（自動車用途の二次電池として使用される時は、更に耐ガソリン性、耐油性）や外部衝撃にも十分耐え得る耐衝撃性が要求される。

【0005】更に、この電槽は、充電時の化学反応に伴う発熱や生成物、例えば水分や水素ガス等をも十分考慮したものでなければならない。

【0006】ことに、密閉形二次電池にあたっては、小形・軽量化の要請に適合させるために、電槽では、薄肉で、且つ耐熱性があり、充電時の内圧の上昇に耐え、長期間にわたって電解質の性状を適正に維持し得ることが必要となる。

【0007】従来は電槽の材料としてポリプロピレン樹脂、ABS樹脂が多く採用されている。しかし、ポリプロピレン樹脂は、水蒸気バリアー性に優れるものの、水

素、酸素のガス透過性が比較的大きく、電槽の性能として十分でないことが指摘されている。また、成形性に優れるものの、薄肉リブ構造の製品の射出成形に於いて、成形収縮率が大きいために生じるヒケ等の表面欠陥や剛性、特に高温時の剛性（熱時剛性）に劣る等の問題点も指摘されている。一方、ABS樹脂は、ポリプロピレン樹脂に比べ、水蒸気バリアー性、水素等のガスバリアー性が劣る点や、自動車用途に於いてガソリン、オイル（例えば、ブレーキオイル、防錆剤）に対する耐性に劣る点が指摘されている。

【0008】また、特開平6-203814号公報に開示されているポリフェニレンエーテル系樹脂とポリスチレン系樹脂からなる密閉形二次電池用電槽は、ABS樹脂に比べ水蒸気バリアー性に優れるものの、該樹脂組成物で成形された電槽は、流動性が悪いため成形時に発生する成形歪や蓋を熱溶着する際に熱歪によりストレスクラックが発生する問題や自動車用に於いてはABS樹脂同様、ガソリン、オイルに対する耐性が指摘されている。

【0009】このように、従来の材料で製造された電槽を用いた二次電池は各々問題を抱えており、特に水蒸気バリアー性と水素、酸素のガスバリアー性の両方を満足する密閉形二次電池用電槽を得ることはできなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の欠点を解消し、長期間にわたって初期の電解質の性状を維持し得る、水蒸気バリアー性、電池内で発生する水素、酸素等のガスに対するガスバリアー性に優れた密閉形二次電池用電槽を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、塩化ビニリデン系樹脂層を有する電槽は、水蒸気のみならず、水素、酸素等のガスバリアー性にも優れることを見出し、本発明をなすに至った。

【0012】即ち、本発明は、塩化ビニリデン系樹脂層を有することを特徴とするガスバリアー性に優れた密閉形二次電池用電槽に関するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明でいう塩化ビニリデン系樹脂とは、塩化ビニリデンの単独重合体または塩化ビニリデンと共重合可能な単量体との共重合体を言う。

【0015】塩化ビニリデンと共重合可能な単量体としては、例えば塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸エステル類、アクリルニトリル、メタクリルニトリル等が挙げられる。これらのうちでも、塩化ビニル、アクリル酸エステル類、メタク

リル酸エステル類が工業的によく使用されている。

【0016】塩化ビニリデン共重合体に於ける塩化ビニリデンの比率はガスバリアー性の観点から大きい方が好ましく、好ましくは51～99重量%、より好ましくは60～98重量%である。具体的には、塩化ビニリデン／塩化ビニル共重合体では70～95重量%、塩化ビニリデン／アクリル酸エステル共重合体では80～95重量%の範囲が好ましい。

【0017】塩化ビニリデン系樹脂の分子量は特に限定されないが、実用上、重量平均分子量で、好ましくは1 10万～100万、より好ましくは2万～50万である。

【0018】塩化ビニリデン系樹脂層は電槽の表面に形成してもよいし、塩化ビニリデン系樹脂層の水蒸気バリアー性、ガスバリアー性を損なわない限り、塩化ビニリデン系樹脂層の上に更に他の層を形成してもよい。電槽表面に形成する場合には、電槽内側表面、即ち電解質と接する側の表面、電槽外側表面の何れに形成してもよく、また、電槽表面全体に形成してもよいし、一部に形成してもよい。塩化ビニリデン系樹脂層の上に更に形成する他の層としては、例えば耐薬品性を付与する目的で PTFE 等のフッ素樹脂層等が挙げられる。

【0019】塩化ビニリデン系樹脂層の膜厚は特に限定されず、塩化ビニリデン系樹脂層の形成方法、電槽に要求される性能等により決定されるが、実用上、好ましくは0.5～200μm、より好ましくは1～100μmである。

【0020】本発明に用いる電槽本体の材質は特に限定されず、従来から使用されているポリプロピレン系樹脂、ABS樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂等が使用できるが、成形性、剛性、特に 30高温時（熱時剛性）、耐油・耐薬品性、耐温水透過性、コストの観点からポリプロピレン樹脂をマトリックス相、ポリフェニレンエーテル系樹脂を分散相、スチレンーブタジエン共重合体の水素添加物を相溶化剤とするポリプロピレン／ポリフェニレンエーテル系樹脂のアロイ樹脂等が良好に使用できる。

【0021】塩化ビニリデン系樹脂層の形成方法は特に限定されず、電槽の形状や要求されるガスバリアー性能、加工コスト、加工難易度等により決定される。具体的には、例えば、塩化ビニリデン系樹脂フィルムを加熱し、真空、圧空、または真空と圧空の併用条件下で塩化ビニリデン系樹脂フィルムを電槽に貼り合わせするフィルム積層法、乳化重合した塩化ビニリデン系樹脂エマルジョン溶液や塩化ビニリデン系樹脂を溶かした溶剤溶液中に電槽を浸漬して電槽に塩化ビニリデン系樹脂被膜を形成する溶液浸漬法、エマルジョン溶液、溶剤溶液を電槽にスプレー塗装するスプレー塗装法等が挙げられる。

【0022】フィルム積層法に用いる塩化ビニリデン系樹脂フィルムとしては、表層が電槽と同種の樹脂で構成された塩化ビニリデン系樹脂複合フィルムが接着性の観 50

点から好ましい。例えば、ポリプロピレン系樹脂の電槽に於いては、表層が同種のポリプロピレン系樹脂で構成されるポリプロピレン系樹脂と塩化ビニリデン系樹脂の複合フィルム、例えば「バリアロン-CX#56」（旭化成工業（株）製、商標）等が良好に使用できる。塩化ビニリデン系樹脂の単層フィルム、例えば「サランフィルム」（旭化成工業（株）製、商標）等も使用できるが、電槽との接着性をよくするために接着層を単層フィルム側、或いは電槽側に介在させて積層する方法が好ましい。

【0023】溶液浸漬法、スプレー塗装法に用いる樹脂は塩化ビニリデン／アクリル酸エステル共重合体が好ましく、アクリル酸エステルの比率が5～20重量%のものが良好に使用できる。アクリル酸エステルの比率が5重量%未満では製膜性が悪くなる傾向があり、20重量%を超えるとガスバリアー性能が不十分となる傾向がある。製膜性とガスバリアー性能のバランスからアクリル酸エステルの比率が決定される。塩化ビニリデン／アクリル酸エステル共重合体の分子量は、重量平均分子量で1万～100万、好ましくは2万～50万のものが良好に使用できる。

【0024】溶剤液に用いる溶剤としてはテトラヒドロフランにメチルエチルケトン（MEK）、トルエンを混合したものが良好に使用できる。

【0025】溶液浸漬法、スプレー塗装法で電槽に塩化ビニリデン系樹脂層を形成する場合も、電槽の材質によって接着性を向上させるため、予めプライマー処理を施すのが好ましい。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明は以下の例に限定されるものではない。

【0027】尚、透湿度、ガス透過度は、標準条件（シート成形に適した温度）で押出成形（40mmフルフライトスクリー、L/D=27）して厚さ約0.4mmのシートを作成し、次の試験法に準拠して評価した。

【0028】（1）水蒸気透過率：JIS-K7129B（赤センサー法）に準拠し、試験温度40±5℃、相対湿度差100%で、24時間に透過面積50cm²の条件で測定した。

40 【0029】（2）水素ガス透過率：JIS-K7126A（差圧法）に準拠し、試験温度40±5℃、試験圧力760mmHgで、24時間に透過面積38.46cm²の条件で測定した。

【0030】（実施例1）表1に示す電槽用材料に安定剤として酸化亜鉛／硫化亜鉛=1/1を0.5重量部添加して単軸押出機（40mm径フルフライト型スクリー、L/D=27）、二軸押出機（ZSK-40、ウェルナー社製）にて設定280℃で混練してペレットを作成し、押出成形により約0.3mmの厚さのシートを作成し、300mm角の大きさのサンプルを得た。

【0031】次いで、表1に示す塩化ビニリデン系樹脂フィルムを用い、真空成形機にて塩化ビニリデン系樹脂フィルムを180℃の温度で加熱しサンプルの表面に積層した。塩化ビニリデン系樹脂フィルムを積層したサンプルの水蒸気透過率、ガス透過率の測定結果を表2に示す。

【0032】（実施例2）実施例1で用いたシートから150mm角の大きさのサンプルを得た。次いで、表1に示す塩化ビニリデン系樹脂のエマルジョン溶液を入れ、た容器の中にサンプルを浸漬し、サンプルの表面に塩化

* ビニリデン系樹脂の被膜を形成した後、60℃の乾燥機中に2時間放置した。塩化ビニリデン系樹脂を被覆（積層）したサンプルの水蒸気透過率、ガス透過率の測定結果を表2に示す。

【0033】（比較例1）実施例1で用いたシートを塩化ビニリデン系樹脂を積層しないで、そのままの状態の水蒸気透過率、ガス透過率を測定した。測定結果を表2に示す。

【0034】

【表1】

重量部で配合

	実施例1	実施例2	比較例1
電 槽 用 材 料	ポリプロピレン／PPE樹脂／PS樹脂／水素添加スチレンーブタジエン共重合体＝60／25／15／10 ポリプロピレン：旭化成ポリプロピレン E1100 （旭化成工業（株）製） PPE樹脂：クロロホルム中30℃での固有粘度が0.52であるポリ（2，6－ジメチル）エーテル （旭化成工業（株）製） PS樹脂：旭化成ポリスチレン 685 （旭化成工業（株）製） 水素添加スチレンーブタジエン共重合体： タフテックH1081 （旭化成工業（株）製）		
塩 化 ビ ニ リ デ ン 系 樹 脂	フィルム： バリアロンーCX #56（旭化成 工業（株）製、商 標）	エマルジョン： 旭化成サランラテ ックス#536B （旭化成工業（株） ）製、商標）	なし
方 積 法 層	真空成形	浸漬	なし

【0035】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
サンプルの全体厚み μm	445	396	386
塩化ビニリデン系樹脂層 の厚み μm	10	4~8 (両面)	なし
水蒸気透過率 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$	0.96	1.08	1.33
水素透過率 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm}$	115	82	3035

【0036】

【発明の効果】本発明の電槽は、塩化ビニリデン系樹脂層を有するため、水蒸気バリアー性のみならず、水素、酸素等のガスバリアー性にも優れる。

【0037】従って、本発明にかかる電槽を使用する密閉形二次電池にあっては、水蒸気バリアー性に優れるため、水分の消失が防止され、二次電池寿命が延長され

る。また、水素、酸素等の活性ガスのガスバリアー性にも優れるので電池性能の維持のみならず、安全性も確保される。

【0038】本発明は、二次電池に要求される厳しい性能を満たすものであり、二次電池の小型化、高機能化に応えるものである。